

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355651

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C08L 75/04

C08L 69/00

H05K 3/00

(21)Application number : 11-167402

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1999

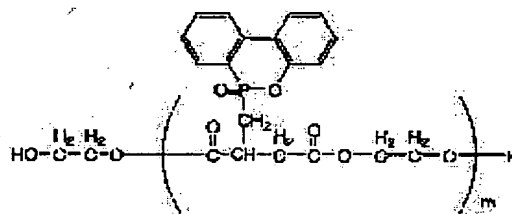
(72)Inventor : MORI SATORU
MATSUO YUICHIRO
KOYANAGI TAKAO
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which, in the form of a cured product, is excellent in flexibility, soldering-heat resistance, thermal deterioration resistance, electroless gold plating resistance, and flame-retardancy and is capable of being developed in an organic solvent or an alkali solution, and is suited for solder resists and interlayer insulation layers.

SOLUTION: This composition contains (A) an unsaturation-containing polycarboxylic acid resin being the reaction product among (a) an epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule, (b) an ethylenically unsaturated monocarboxylic acid compound, and (c-1) a polybasic acid anhydride and (B) a urethane oligomer obtained by reacting (d-1) a diol compound represented by the formula (wherein n is 1-15 on the average) with, optionally, (d-2) a polyol compound other than component (d-1), (c-2) a polybasic acid anhydride having at least two acid anhydride groups in the molecule, (e) a polyisocyanate compound, and (f) a hydroxyl-containing (meth)acrylate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

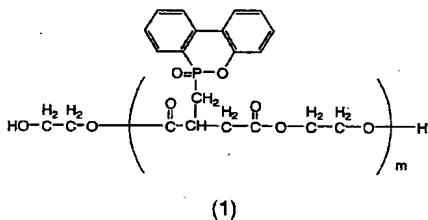
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE LEFT BLANK

[Claim(s)]

[Claim 1] The partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) which is the reactant of the epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in 1 molecule, and the monocarboxylic acid compound (b) and polybasic acid anhydride (c-1) which has an ethylene nature partial saturation radical, and a formula (1)

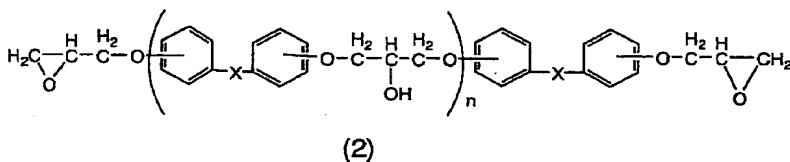
[Formula 1]



(-- m is the number of 1-15 by the average value among a formula.) -- with the diol compound (d-1) expressed As an arbitration component (d-1), polyol compounds other than a component (d-2), The resin constituent containing the urethane oligomer (B) which the polybasic acid anhydride (c-2), the poly isocyanate compound (e), and hydroxyl-group possession-in-portions (meta) acrylate (f) which have at least two acid-anhydride radicals in a molecule are made to react, and is obtained.

[Claim 2] The epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in 1 molecule is a formula (2).

[Formula 2]



(-- X is -CH2- or -C(CH3)2- among a formula (2), and n is one or more numbers by the average value.) -- resin constituent according to claim 1 whose weight per epoxy equivalent it is a glycidyl ghost in the alcoholic hydroxyl group of the compound expressed, and is the epoxy resin of 200 - 500 g/eq.

[Claim 3] The resin constituent according to claim 1 or 2 whose acid number of the polybasic acid anhydride (c-2) which has at least two anhydride radicals in a molecule is 200 - 1500 mgKOH/g.

[Claim 4] A resin constituent given in claim 1 thru/or 3 any 1 terms whose acid number of urethane oligomer (B) is 1 - 200 mgKOH/g.

[Claim 5] A resin constituent given in claim 1 containing a reactant diluent (C) thru/or any 1

term of 4.

[Claim 6] A resin constituent given in claim 1 containing a photopolymerization initiator (D) thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] A resin constituent given in claim 1 containing a heat-curing component (E) thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] A resin constituent given in claim 1 which is the object for solder resists or the object for layer insulation layers of a printed wired board thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] The hardened material of a resin constituent given in claim 1 thru/or any 1 term of 8.

[Claim 10] Goods which have the layer of a hardened material according to claim 9.

[Claim 11] Goods according to claim 10 which are printed wired boards.

[Detailed Description of the Invention] f

[0001]

[Field of the Invention] This invention contains specific partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) and urethane oligomer (B), and relates to a resin constituent useful as a resin constituent for printed wired boards, and its hardened material. Furthermore, it excels in development nature useful as the solder resist for flexible printed wiring boards, a plating resist, and an electrical insulation material between layers for multilayer printed wiring boards in a detail, and the hardening coat is related with the resin constituent which gives the hardened material excellent in adhesion, flexibility (flexibility), solder thermal resistance, chemical resistance, gold plate-proof nature, etc., and its hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the soldering process performed in case the wiring (circuit) pattern formed by approaches, such as screen-stencil, on the substrate is protected from an external environment or the surface mount of the electronic parts is carried out to a printed wired board, in order to protect so that solder may not adhere to an unnecessary part, covering the protective layer called a cover coat or a solder mask on a printed wired board is performed. Conventionally, as solder resist ink used for this application, although the hardening film of thermal resistance obtained although the thing of a polyfunctional epoxy resin system has mainly been used was good, there was a problem that flexibility was low. Therefore, the use to the flexible printed wiring board (FPC) with which the application of the rigid plate with which the flexibility (flexibility) of the hardening film is not demanded is limited, and such solder resist ink has been used more often in recent years is difficult.

[0003] From the above situations, much proposals are recently made as resist ink which has flexibility. For example, the solder resist ink of the heat dry sand mould with which the solder resist ink of the heat-curing mold which consists of Pori parabanic acid, an epoxy resin, and a polar solvent uses Pori parabanic acid and phenoxy resin as an indispensable component again

at JP,6-41485,A is proposed by JP,2-269166,A. However, since these solder resists are what forms a resist pattern by screen-stencil, the correspondence to the detailed image formation accompanying today's densification -- the line breadth of a screen etc. is restricted -- is difficult. For this reason, in recent years, although the proposal of the thing of a photograph development mold which is seen by JP,2-173749,A, JP,2-173750,A, JP,2-173751,A, etc. is also seen, by the time it gives still sufficient flexibility, it will not have resulted.

[0004]

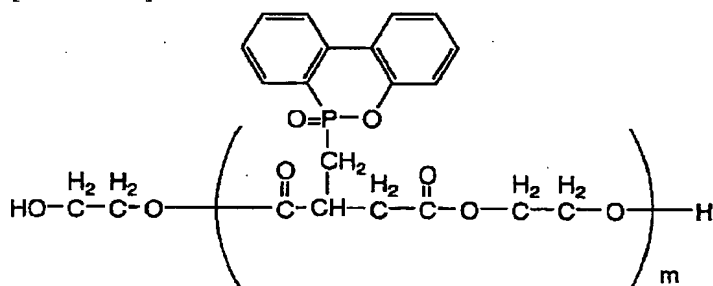
[Problem(s) to be Solved by the Invention] While the purpose of this invention can form the detailed image which can respond to the densification of today's printed circuit Excel in the photosensitivity over an activity energy line, and the development by exposure and the organic solvent, water, or the dilute-alkali water solution is possible. The hardening film which is made to carry out heat curing and is obtained at a postcure (postcure) process is rich in flexibility. It is in offering the resin constituent of an organic solvent which forms the coat excellent in solder thermal resistance, heat-resistant degradation nature, non-electrolyzed gold plate resistance, acid resistance, a water resisting property, etc., water, or an alkali development mold which fits the resist ink for flexible printed wiring boards especially, and its hardened material.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above technical problems, by using the resin constituent containing specific partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) and urethane oligomer (B), this invention person finds out that said technical problem can be attained, and used to come to complete this invention. Namely, the partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) which is the reactant of the epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in (1) 1 molecule, and the monocarboxylic acid compound (b) and polybasic acid anhydride (c-1) which has an ethylene nature partial saturation radical according to this invention and a formula (1)

[0006]

[Formula 3]

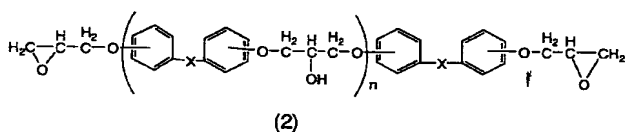


(1)

[0007] (-- m is the number of 1-15 by the average value among a formula.) -- with the diol compound (d-1) expressed As an arbitration component (d-1), polyol compounds other than a component (d-2), The resin constituent containing the urethane oligomer (B) which the polybasic acid anhydride (c-2), the poly isocyanate compound (e), and hydroxyl-group content (meta) acrylate (f) which have at least two acid-anhydride radicals in a molecule are made to react, and is obtained, (2) The epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in 1 molecule is a formula (2).

[0008]

[Formula 4]



[0009] (-- X is -CH₂- or -C(CH₃)₂- among a formula (2), and n is one or more numbers by the average value.) -- a resin constituent given in (1) whose weight per epoxy equivalent it is a glycidyl ghost in the alcoholic hydroxyl group of the compound expressed, and is the epoxy resin of 200 - 500 g/eq -- (3) The above (1) whose acid number of the polybasic acid anhydride (c-2) which has at least two anhydride radicals in a molecule is 200 - 1500 mgKOH/g, or a resin constituent given in (2), (4) The above (1) containing the above (1) whose acid number of urethane oligomer (B) is 1 - 200 mgKOH/g thru/or a resin constituent given in any 1 term of (3), and (5) reactivity diluent (C) thru/or a resin constituent given in any 1 term of (4), [0010] (6) The above (1) containing a photopolymerization initiator (D) thru/or a resin constituent given in any 1 term of (5), (7) The above (1) containing a heat-curing component (E) thru/or a resin constituent given in any 1 term of (6), (8) The above (1) which is the object for solder resists or the object for layer insulation layers of a printed wired board thru/or a resin constituent given in any 1 term of (7), (9) It is related with the goods which have the layer of the hardened material of a resin constituent the above (1) thru/or given in any 1 term of (8), and a hardened material given in (10) above (9), and goods given in (10) which is (11) printed wired boards.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention is the mixture of the above-mentioned partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) and the above-mentioned urethane oligomer (B). The acid number of the partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) used here (mg/KOH/g) 70-150 are 80-120 desirable especially preferably. Moreover, as for the molecular weight of urethane oligomer (B), 1000-100,000 are desirable as weight average molecular weight, and the acid number has desirable 1 - 200 mgKOH/g.

[0012] The partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A) used by this invention is the resultant of the epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in 1 molecule as described above, and the monocarboxylic acid compound (b) and polybasic acid anhydride (c-1) which has an ethylene nature partial saturation radical.

[0013] As an epoxy resin (a) which has two or more epoxy groups in 1 molecule For example, the glycidyl ghost in the alcoholic hydroxyl group of the compound shown by the above-mentioned general formula (2), The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, A phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, A tris phenol methane mold epoxy resin, a bromination epoxy resin, a BIKIRE Norian mold epoxy resin, Glycidylethers, such as a biphenol mold epoxy resin; 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, Cycloaliphatic epoxy resin, such as 1-epoxy ethyl -3 and 4-epoxy cyclohexane; Phthalic-acid diglycidyl ester, Glycidyl amines, such as glycidyl ester; tetraglycidyl ether diamino diphenylmethanes, such as tetrahydrophthal acid diglycidyl ester and dimer acid glycidyl ester; although heterocycle type epoxy resins, such as triglycidyl isocyanurate, etc. are mentioned It is a glycidyl ghost in the alcoholic hydroxyl group of the compound expressed with a general formula (2), and the epoxy resin of 200 - 500 g/eq has desirable weight per epoxy equivalent, and weight per epoxy equivalent is the epoxy resin of 300 - 400 g/eq more preferably. In addition, n in a general formula (2) is one to about ten preferably one or more by the average.

[0014] It is a glycidyl ghost in the alcoholic hydroxyl group of the compound expressed with a general formula (2), and weight per epoxy equivalent can obtain the epoxy resin (a) of 200 - 500 g/eq by making the epihalohydrin expressed with a general formula (2), such as an alcoholic hydroxyl group of a raw material epoxy compound, and epichlorohydrin, react. The raw material epoxy compound is marketed, for example, bisphenol female mold epoxy resins, such as the bisphenol A mold epoxy resins, such as the Epicoat series (Epicoat 1009 and 1031: product made from oil-ized Shell Epoxy), the Epiclon series (Epiclon N-3050, N-7050: Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), and DER series (DER-642U, DER-673MF: Dow Chemical Co. make), and YDF series (YDF-2004, 2007:Tohto Kasei Co., Ltd. make), etc. are raised.

[0015] The reaction of a raw material epoxy compound and epihalohydrin is preferably performed to the bottom of existence of dimethyl sulfoxide. What is necessary is just to use the 1Eq or more of the amount of the epihalohydrin used to 1Eq of alcoholic hydroxyl groups in a raw material epoxy compound. However, while most effectiveness which increased when it exceeded 15Eq to 1Eq of alcoholic hydroxyl groups is lost, volume efficiency worsens.

[0016] In case it reacts, an alkali-metal hydroxide is used. As an alkali-metal hydroxide,

although caustic alkali of sodium, caustic potash, a lithium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. can be used, for example, caustic alkali of sodium is desirable. What is necessary is just to use about 1Eq of the amount of the alkali-metal hydroxide used to 1Eq of alcoholic hydroxyl groups to carry out epoxidation of the compound expressed with a formula (2). When carrying out whole-quantity epoxidation of the alcoholic hydroxyl group of the compound expressed with a formula (2), it may be used superfluously, but when it exceeds 2Eq to 1Eq of alcoholic hydroxyl groups, it is in the inclination for macromolecule-ization to take place a little.

[0017] 30-100 degrees C of reaction temperature are desirable. A reaction becomes it slow that reaction temperature is less than 30 degrees C, and the reaction of long duration is needed. Side reaction happens mostly and is not desirable if reaction temperature exceeds 100 degrees C.

[0018] After reaction termination, after distilling off superfluous epihalohydrin and dimethyl sulfoxide under reduced pressure, generation resin can be dissolved in an organic solvent and an alkali-metal hydroxide can also perform a dehydrohalogenation reaction.

[0019] As a monocarboxylic acid compound (b) which has an ethylene nature partial saturation radical, for example, acrylic acids (meta), such as an acrylic acid (meta) and an acrylic-acid dimer, are mentioned, and an acrylic acid is desirable especially (meta).

[0020] The above and the monocarboxylic acid (b) which has an epoxy resin (a) and an ethylene nature partial saturation radical are made to react, and an epoxy (meta) acrylate compound is obtained. It is 0.9-1.05Eq to make 0.3-1.2Eq of the carboxyl group of the total amount of the (b) component react to 1Eq of the epoxy group of an epoxy resin desirable especially preferably.

[0021] After reaction time or a reaction, as a dilution solvent, aromatic hydrocarbon; ethyl acetate, such as toluene and a xylene, Ester, such as butyl acetate; Ether; methyl ethyl ketones, such as 1,4-dioxane and a tetrahydrofuran, Ketones, such as methyl isobutyl ketone; Butyl-cellosolve acetate, Carbitol acetate, diethylene-glycol wood ether, Glycol derivatives, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; one sort of solvents, such as petroleum solvents, such as alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexanone and a cyclohexanol, and the petroleum ether, and petroleum naphtha, or two sorts or more may be added.

[0022] Moreover, one sort of the following reactant diluent (C) or two sorts or more can be used after reaction time or a reaction.

[0023] Furthermore, it is desirable to use a catalyst, in order to promote a reaction. As a catalyst, triethylamine, benzyl monomethylamine, methyl triethyl ammoniumchloride, a triphenyl stibine, triphenyl phosphine, etc. are raised, for example. The amount used is 0.3 - 5 % of the weight especially preferably 0.1 to 10% of the weight preferably to reaction raw material mixture.

[0024] During a reaction, in order to prevent the polymerization of an ethylene nature partial saturation radical, it is desirable to use a polymerization inhibitor. As a polymerization inhibitor, METOKINON, hydroquinone, methyl hydroquinone, phenothiazin, etc. are raised, for example.

The amount used is 0.05 - 0.5 % of the weight especially preferably 0.01 to 1% of the weight preferably to reaction raw material mixture. 60-150 degrees C of reaction temperature are 80-120 degrees C especially preferably. Moreover, reaction time is 5 - 60 hours preferably.

[0025] Subsequently, a polybasic acid anhydride (c-1) is made to react. As a polybasic acid anhydride (c-1), a succinic anhydride, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3-methyl-tetrahydro phthalic anhydride, 4-methyl-hexahydro phthalic anhydride, etc. are raised, for example. Per 1Eq of hydroxyl groups and the aforementioned polybasic acid anhydride make the 0.05-1.00Eq of the amount used react preferably to the hydroxyl group in said epoxy (meta) acrylate. 60-150 degrees C of reaction temperature are 80-100 degrees C especially preferably.

[0026] The urethane oligomer (B) used by this invention As the diol compound (d-1) expressed with said formula (1), and an arbitration component (d-1), polyol compounds other than a component (d-2), It can obtain by making the polybasic acid anhydride (c-2), the poly isocyanate compound (e), and hydroxyl-group content (meta) acrylate (f) which have at least two acid-anhydride radicals in a molecule react.

[0027] As a diol compound (d-1) expressed with said formula (1), it is 2-(9 and 10-dihydro-9-OKISA - 10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-IRU) methyl succinic-acid screw, for example. -(2-hydroxyethyl)- An ester polymerization object is raised. This compound can come to hand more easily than a commercial scene. For example, M-Ester-HP (the average of m in made in Sanko Development Science laboratory, average molecular weight 2500, and a formula (1) is 6.7) is raised.

[0028] (d-1) As polyol compounds other than a component (d-2), alkyl polyol, polyester polyol, polyether polyol, acrylic polyol, polybutadiene polyol, FENO rucksack polyol, etc. are mentioned, for example.

[0029] As alkyl polyol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1, 8-octanediol, neopentyl glycol, cyclohexane dimethanol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc. are mentioned.

[0030] As polyester polyol, condensation mold polyester polyol, addition polymerization polyester polyol, polycarbonate polyol, etc. are mentioned. As condensation mold polyester polyol, it is obtained by the condensation reaction of diol compounds, such as ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 4-hexane dimethanol, dimer acid diol, and a polyethylene glycol, and organic polybasic acid, such as an adipic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, and a sebacic acid, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable.

[0031] As addition polymerization polyester polyol, the poly caprolactone is mentioned and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable. Polycarbonate polyol is compounded by the ester interchange method by the formation of a direct phosgene of polyol, and diphenyl

carbonate etc., and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable.

[0032] As polyether polyol, a PEG system, a PPG system, PTG system polyol, etc. are mentioned. PEG system polyol made the reaction initiator the compound which has active hydrogen, the addition polymerization of the ethyleneoxide is carried out, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable. PPG system polyol made the reaction initiator the compound which has active hydrogen, the addition polymerization of the propylene oxide is carried out, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable. PTG system polyol is compounded by the cationic polymerization of a tetrahydrofuran, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable.

[0033] As polyether polyols other than the above-mentioned polyether polyol, an ethylene KISAIDO addition product or a propylene oxide addition product of bisphenol A etc. is mentioned, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable.

[0034] The fire-resistant polyol containing polybutadiene polyol, the FENO rucksack polyol which contains a phenol molecule in intramolecular, epoxy polyol, the Lynn atom, a halogen atom, etc. which is the acrylic polyol which is the copolymerization object of hydroxyl content (meta) acrylic ester and the other (meta) acrylic ester as other polyols (meta), the gay who has hydroxyl at the end by the copolymerization object of a butadiene, or a copolymer is mentioned, and, as for molecular weight, 100-100,000 are desirable. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these polyol compounds.

[0035] As a polybasic acid anhydride (c-2) which has at least two acid-anhydride radicals in a molecule, the compound which has two acid-anhydride radicals is desirable, pyromellitic dianhydride, benzophenone tetracarboxylic dianhydride, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, biphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride, butane tetracarboxylic dianhydride, ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate), etc. are mentioned into 1 molecule, and independent or two sorts or more can be mixed and used.

[0036] As a poly isocyanate compound (e), for example 2 and 4- and/or 2, 6-tolylene diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), a polymeric MDI, 1, 5-naphthylene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, Isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate (XDI), Hydrogenation XDI, Hydrogenation MDI, lysine diisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, tris (isocyanate phenyl) thio phosphate, etc. are mentioned. Independent or two sorts or more can be mixed and used for these poly isocyanate compound.

[0037] As hydroxyl-group content (meta) acrylate (f), 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxy propyl (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, caprolactone denaturation 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0038] The urethane oligomer (B) used by this invention is the following, and can be made and prepared. As the diol compound (d-1) expressed with said formula (1), and an arbitration component (d-1), first, polyol compounds other than a component (d-2), Make the polybasic acid anhydride (c-2) which has at least two acid-anhydride radicals in a molecule react, and a carboxyl group content end alcoholic compound is prepared. Subsequently, the poly ISONEANETO compound (e) is made to react, it considers as a carboxyl group content end isocyanate urethane prepolymer, and hydroxyl-group content (meta) acrylate (f) is made to react after that.

[0039] As for a carboxyl group content end alcoholic compound, it is desirable to make [of the polybasic acid anhydride (c-2) which has at least two acid-anhydride radicals in a molecule to 1Eq of hydroxyl groups of the total amount of a diol compound (d-1) and a polyol compound (d-2)] 0.5-0.99Eq react (as the acid-anhydride equivalent). 60-150 degrees C and reaction time have [the reaction temperature of this esterification reaction] 1 - 10 desirable hours. Moreover, amine compounds, such as triethylamine, may be added 0.1 to 5% as a reaction catalyst. use of a diol compound (d-1) and a polyol compound (d-2) -- the amount of the component (d-1) used, when the total amount of a component and a component (d-2) is considered as a part for 100 weight, if it carries out comparatively (d-1) The 40 - 100 weight section is the 60 - 100 weight section desirable especially preferably, 0 - 60 weight section is desirable especially desirable, and the amount of the component (d-2) used is 0 - 40 weight section.

[0040] Subsequently, the poly isocyanate compound (e) is made to react to a carboxyl group content end alcoholic compound, and a prepolymer is obtained. It is desirable to make 1.1-2.1Eq of isocyanate radicals of the poly isocyanate compound react to 1Eq of hydroxyl groups of said carboxyl group content end alcoholic compound. the reaction temperature of a prepolymer-ized reaction -- usually -- ordinary temperature - 100 degrees C is 50-90 degrees C preferably.

[0041] Thus, it is 1.0-1.1Eq to make 0.9-1.5Eq of the hydroxyl group of hydroxyl-group content (meta) acrylate (f) react to 1Eq of isocyanate radicals of the obtained end isocyanate urethane prepolymer desirable especially preferably. reaction temperature -- usually -- ordinary temperature - 100 degrees C is 50-90 degrees C preferably. In order to prevent gelation by the radical polymerization during this reaction, it is usually desirable to add polymerization inhibitor, such as 50-2000 ppm hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, p-methoxy phenol, and para benzoquinone. Although the reaction of these hydroxyl groups and an isocyanate radical advances with a non-catalyst, catalysts, such as triethylamine, dibutyltin laurate, and dibutyltin diacetate, may be added, for example. In addition, an above-mentioned dilution solvent and the above-mentioned following reactant diluent (C) may be added to this reaction time.

[0042] The amount of (A) contained in the resin constituent of this invention and the (B) component has 10 - 80 desirable % of the weight among a constituent in (A)+(B) sum total, and 20 - 70 % of the weight is especially desirable, and 1 - 99 % of the weight of (B) is [the operating rate of (A) and (B) / (A)] desirable one to 99% of the weight.

[0043] A reactant diluent (C) may be used in this invention. As a reactant diluent (C), the reactant of carbitol (meta) acrylate, phenoxy ethyl (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa and PENTA (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, the above-mentioned hydroxyl-group content (meta) acrylate (f), and the above-mentioned polybasic acid anhydride (c-1) etc. is raised, for example. The 20 - 300 weight section and the rate which serves as the 30 - 250 weight section preferably are suitable for the amount used to the (aforementioned A) +(B) component 100 weight section.

[0044] A photopolymerization initiator (D) may be used in this invention. As a photopolymerization initiator (D), for example A benzoin, benzoin methyl ether, Benzoin, such as benzoin ethyl ether, the benzoin propyl ether, and benzoin isobutyl ether; An acetophenone, A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 2, and 2-diethoxy-2-phenyl acetophenone, 1 and 1-dichloro acetophenone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, A diethoxy acetophenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, Acetophenones, such as 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-propane-1-ON; 2-ethyl anthraquinone, 2-tertiary butyl anthraquinone, 2-chloro anthraquinone, Anthraquinone, such as 2-amyl anthraquinone; 2, 4-diethyl thioxan TOKIN, Thioxan tons, such as 2-isopropyl thioxan ton and 2-chloro thioxan ton; Acetophenone dimethyl ketal, Ketals, such as benzyl dimethyl ketal; benzophenones [, such as a benzophenone, 4, and 4-bis-methylamino benzophenone,], 2 and 4, and 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide etc. is mentioned.

[0045] These can be used as independent or two or more sorts of mixture, and can be further used combining accelerators, such as benzoic-acid derivatives, such as tertiary amine [, such as triethanolamine and methyldiethanolamine,], N, and N-dimethylamino ethyl benzoate ester, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate ester, etc.

[0046] The amount of the photopolymerization initiator (D) used has 0.5 - 20 weight section and the desirable rate which serves as 2 - 15 weight section preferably to the AUW 100 weight section of the (A) component, the (B) component, and the (C) component.

[0047] Further, as for this invention, it is desirable to use a heat-curing component (E) as a hardening system component for each component mentioned above, and it can be made into the charge of printed wired board material excellent in solder thermal resistance or an electrical property by using this at it. That what is necessary is just what has partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A), urethane oligomer (B), and the functional group that

heat-hardens in a molecule as a heat-curing component (E) used by this invention, although not specified especially, an epoxy resin, a melamine compound, a urea compound, an oxazoline compound, a phenolic compound, etc. can be mentioned, for example.

[0048] As an epoxy resin, specifically The bisphenol A mold epoxy resin, A bisphenol female mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, A cresol novolak mold epoxy resin, a tris phenol methane mold epoxy resin, Glycidylethers, such as a bromination epoxy resin, a BIKIRE Norian mold epoxy resin, and a biphenol mold epoxy resin; 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, Cycloaliphatic epoxy resin, such as 1-epoxy ethyl -3 and 4-epoxy cyclohexane; Phthalic-acid diglycidyl ester, Glycidyl amines, such as glycidyl ester; tetraglycidyl ether diamino diphenylmethanes, such as tetrahydrophthal acid diglycidyl ester and dimer acid glycidyl ester; heterocycle type epoxy resins, such as triglycidyl isocyanurate, etc. are mentioned. Especially, the melting point can form the photopolymerization sex skin film without the tuck after desiccation, and an epoxy resin 50 degrees C or more has it. [desirable]

[0049] As a melamine compound, the melamine resin which is the polycondensation object of a melamine, a melamine, and formalin is mentioned. As a urea compound, the urea-resin which is the polycondensation object of a urea, a urea, and formalin is mentioned.

[0050] As an oxazoline compound, 2-oxazoline, 2-methyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, 2, and 5-dimethyl-2-oxazoline, 5-methyl-2-phenyl-2-oxazoline, 2, and 4-diphenyl oxazoline etc. is mentioned.

[0051] as a phenolic compound -- a phenol and cresol -- it goes berserk and Norian, a catechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, a resol, etc. are mentioned.

[0052] It excels in reactivity with the carboxyl group in (A) and the (B) component also especially in these heat-curing components (E), and adhesion with copper also has a good point to a desirable epoxy resin.

[0053] The range where the amount of the above-mentioned heat-curing component (E) used is suitable is usually the rate that the functional group of per carboxyl group in the above (A) and the (B) component and this heat-curing component (E) becomes 0.2-3.0Eq. The rate which becomes 1.0-1.5Eq from the point of excelling in the solder thermal resistance at the time of making it a printed wired board especially or an electrical property is desirable.

[0054] Moreover, when using an epoxy resin as the above-mentioned heat-curing component (E), in order to promote a reaction with the carboxyl group in the above (A) and the (B) component, it is desirable to use the hardening accelerator of an epoxy resin. As a hardening accelerator of an epoxy resin, for example 2-methylimidazole, A 2-ethyl-3-methyl imidazole, 2-undecylimidazole, 2-phenylimidazole, a 1-cyano ethyl-2-ethyl imidazole, Imidazole compounds, such as 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole; A melamine, Guanamine,

acetoguanamine, benzoguanamine, ethyl diamino triazine, 2, 4-diamino triazine, 2, 4-diamino-6-tolyl triazine, The third class amines, such as triazine derivative; trimethylamines [, such as 2 and 4-diamino-6-xylyl triazine,], triethanolamine, N, and N-dimethyl octyl amine, a pyridine, and m-aminophenol; polyphenol is mentioned. these hardening accelerators are independent -- or it can be used together and used.

[0055] Furthermore, the partial saturation radical content polycarboxylic acid resin described above in this invention (A), For urethane oligomer (B), a diluent (C), a photopolymerization initiator (D), and a heat-curing component (E) Furthermore, the need is accepted. Various kinds of additives, for example, talc, a barium sulfate, A calcium carbonate, a magnesium carbonate, barium titanate, an aluminum hydroxide, Thixotropy grant agents, such as bulking agents, such as an aluminum oxide, a silica, and clay, and Aerosil; A copper phthalocyanine blue, The leveling agent and defoaming agent of coloring agents, such as Phthalocyanine Green and titanium oxide, silicone, and a fluorine system; polymerization inhibitor, such as hydroquinone and the hydroquinone monomethyl ether, etc. can be added in order to raise many engine performance of a constituent.

[0056] In addition, although you may mix to the above and a resin constituent beforehand, as for the above (E) components, it is desirable to mix and to use, before spreading to a printed circuit board. That is, it is desirable to make the above, (A), and the (B) component into a subject, to blend with the 2 liquid type of the base resin solution which blended the epoxy hardening accelerator etc. with this, and the curing agent solution which made the aforementioned (E) component the subject, and to mix and use these on the occasion of use.

[0057] It is useful as resist ink, such as a solder resist of being liquefied and the for for [as an insulating material between the layers of electronic parts] printed circuit boards, and also the resin constituent of this invention can be used as a coating, a coating agent, adhesives, etc.

[0058] The hardened material of this invention stiffens the resin constituent of above-mentioned this invention by the energy-line exposure of ultraviolet rays etc. Hardening by the energy-line exposure of ultraviolet rays etc. can be performed with a conventional method. For example, what is necessary is just to use ultraviolet-rays generators, such as a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon LGT, and ultraviolet-rays luminescence laser (excimer laser etc.), when irradiating ultraviolet rays. The hardened material of the resin constituent of this invention is used for the electrical and electric equipment and electronic parts like a printed circuit board as layer insulation material for a permanent resist or build up methods of construction. The thickness of this hardened material layer has desirable about 1-60 micrometers at about 0.5-160 micrometers.

[0059] The printed wired board of this invention can be obtained as follows, for example. That is, when using a liquefied resin constituent, a tuck free-lancer's paint film can be formed by

applying the constituent of this invention to the substrate for printed circuits by 5-160-micrometer thickness by approaches, such as screen printing, a spray method, the roll coat method, electrostatic spray painting, and the curtain coat method, and making it dry preferably 60-110 degrees C of paint films at the temperature of 60-100 degrees C. Then, the photo mask in which exposure patterns, such as a negative film, were formed is directly contacted to a paint film (or it places on a paint film in the condition of not contacting), ultraviolet rays are irradiated by about two 10 - 2000 mJ/cm strength, and negatives are developed by the spray, rocking immersion, brushing, scrubbing, etc., using the developer which mentions an unexposed part later. Then, ultraviolet rays are irradiated further if needed, subsequently, by heat-treating at the temperature of 140-180 degrees C preferably, it excels in flexibility and 100-200 degrees C of printed wired boards which have the permanent protective coat with which are satisfied of many properties, such as the thermal resistance of the resist film, solvent resistance, acid resistance, adhesion, and an electrical property, are obtained.

[0060] As an organic solvent used for the above and development, for example Halogens, such as trichloroethane Ester, such as aromatic hydrocarbon; ethyl acetate, such as toluene and a xylene, and butyl acetate; 1,4-dioxane, Ether, such as a tetrahydrofuran; Ketones; butyl-cellosolve acetate, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone, Carbitol acetate, diethylene-glycol wood ether, Glycol derivatives, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; A cyclohexanone, Solvents, such as petroleum solvents, such as alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexanol, and the petroleum ether, and petroleum naphtha As water and an alkali water solution, alkali water solutions, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a sodium carbonate, potassium carbonate, sodium phosphate, a sodium silicate, ammonia, and amines, can be used. Moreover, as the exposure light source for carrying out photo-curing, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, or a metal halide lamp is suitable. In addition, a laser beam etc. can be used as an activity light for exposure.

[0061]

[Example] hereafter, although an example explains this invention still more concretely, it comes out that it is not that by which this invention is limited to the following example from the first. In addition, especially, that it is in below with the "section" shows the "weight section", as long as there is no notice.

[0062] The synthetic example 1 (synthetic example of partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A))

After X dissolved -CH₂-, and the bisphenol female mold epoxy compound (weight-per-epoxy-equivalent 950 g/eq, 85 degrees C of softening temperatures) 380 section

and the epichlorohydrin 925 section whose average degree of polymerization n is 6.2 in the dimethyl sulfoxide 462.5 section in the above and a general formula (2), the NaOH60.9 section (1.5 mols) was added [under stirring] over 100 minutes 98.5% at 70 degrees C. The reaction was performed at 70 more degrees C after addition for 3 hours. It rinsed by adding the water 250 section after reaction termination. Distillation recovery was carried out under reduced pressure of most and the superfluous unreacted epichlorohydrin of dimethyl sulfoxide, subsequently dimethyl sulfoxide was distilled off, the resultant containing a byproduction salt was dissolved in the methyl-isobutyl-ketone 750 section, the NaOH10 section was added 30 more%, and it was made to react at 70 degrees C from an oil reservoir after oily water separation for 1 hour. Rinsing was performed twice in the water 200 section after reaction termination. After oily water separation, from the oil reservoir, distillation recovery of the methyl isobutyl ketone was carried out, and 310g of weight per epoxy equivalent, eq, and the epoxy resin (a) of 69 degrees C of softening temperatures were obtained. When the obtained epoxy resin (a) was calculated from weight per epoxy equivalent, epoxidation of about five of 6.2 alcoholic hydroxyl groups in said starting material bisphenol female mold epoxy compound was carried out. This epoxy resin (a)310 section and the carbitol acetate 251 section were taught, and heating stirring was carried out and it dissolved in 90 degrees C. the obtained solution -- up to 60 degrees C -- cooling -- the acrylic-acid 60 section, the dimer acid (acid number (mgKOH/g) = 196) 97 section, the methyl hydroquinone 0.8 section, and the triphenyl phosphine 2.5 section -- adding -- 80 degrees C -- warming -- dissolved, it was made to react at 98 degrees C for 35 hours, and the epoxy acrylate whose acid number is 0.5 mgKOH/g and whose solid content is 65% was obtained. Subsequently, this epoxy acrylate 718.5 section, the succinic-anhydride 100 section, and the carbitol acetate 54 section were taught, it reacted at 90 degrees C for 6 hours, and the partial saturation radical content polycarboxylic acid resin (A-1) whose solid content acid number is 99 mgKOH/g and whose solid content is 65% was obtained.

[0063] The synthetic example 2 (synthetic example of urethane (meta) acrylate (B))

a 2-(9 and 10-dihydro-9-OKISA - 10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-IRU) methyl succinic-acid screw-(2-hydroxyethyl)-ester polymerization object (made in Sanko Development Science laboratory --) Name of article M-Ester-HP, average-molecular-weight 2500, and hydroxyl value 44.9mgKOH/g2500g, Ethylene glycol 124g, 437.6g [of pyromellitic dianhydride], and triethylamine 12g and carbitol acetate 916g are taught. It reacted at 85 degrees C for 10 hours, and the hydroxyl value obtained the carboxyl group content end alcoholic compound whose acid number is 73 mgKOH/g by 36.5 mgKOH/g. Subsequently, it was made to react at 85 degrees C for about 15 hours until it taught tolylene diisocyanate 348.4g and isocyanate radical concentration became 2.46%. Subsequently, taught 2-hydroxyethyl acrylate 239.2g and methoxy phenol 1.8g, it was made to react at 85 degrees C for about 10

hours, the reaction was ended in the place where iso ANETO concentration became 0.3%, and weight average molecular weight obtained [the solid acid number / solid content] the urethane oligomer (B-1) which is 80% by 61 mgKOH/g by about 8500 (based on the GPC method).

[0064] It mixes by the resin (A-1) obtained in said synthetic examples 1 and 2, and the blending ratio of coal which shows (B-1) in Table 1. examples 1-12 and the examples 1-4 of a comparison -- subsequently a photopolymerization initiator (D) (the Ciba-Geigy make and IRUGAKYUA 907:2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane-1-ON -- the 10 section) and the diethyl thioxan ton 1.2 section and a reactant diluent (C) (the Nippon Kayaku Co., Ltd. make --) KAYARAD DPHA; [Dipentaerythritol PENTA and the hexa acrylate mixture 16 section,] The bulking agent (pulverizing silica) 10 section, the epoxy hardening-accelerator (melamine) 1.2 section, It blends in the combination which shows the silicone system defoaming agent (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, KS-66) 1.0 section in Table 1, it kneads using 3 roll mills, and is base resin (combination component (XA-1) (and (XA-2) (XX-1) it prepared.)). On the other hand, the heat-curing component (E) and the (epoxy resin) were used as a curing agent at a rate shown in Table 2 (combination component (H-1) - (H-4)). On the occasion of use, the above-mentioned base resin and a curing agent were shown in Table 3, it combined and mixed, and the solder resist constituent was prepared. Various evaluations were performed about this constituent.

[0065]

Table 1 Combination component (weight section)

Base resin XA-1 XA-2 XX-1A-1 76.9 108 154B-1 62.5 37.5 [0066]

Table 2 Combination component (weight section)

H-1 H-2 H-3 H-4 Epicoat 1001 *1 66 30 YR-528 *2 20 YX-4000 *3 30 DEN-438 *4 30 [0067]

Notes

* 1; Epicoat 1001:oil-ized shell epoxy company make, the bisphenol A epoxy resin (carbitol acetate content, 75% of solid content concentration)

* 2;YR-528:Tohto Kasei Co., Ltd. make and rubber modified epoxy resin * --

3;YX-4000:oil-ized shell epoxy company make and a bisphenol -- mold epoxy resin

*4;DEN-438:Dow Chemical Co. make and a phenol novolak epoxy resin [0068] The evaluation

approach: Evaluation of each obtained resist constituent was performed as follows. Namely, the resist constituent of each example shown in Table 3 and the example of a comparison was applied to the printed circuit board (what carried out the laminating of the copper foil to the imide film) by screen-stencil, and it dried at 80 degrees C for 20 minutes. Then, the negative film was applied to this substrate, the exposure machine was used as the predetermined pattern, ultraviolet rays were irradiated with the addition light exposure of 500 mJ/cm², negatives were developed in the organic solvent or the 1wt%Na₂CO₂ water solution, it heat-hardened at 150

more degrees C for 50 minutes, and the trial substrate was produced. About the obtained trial substrate, characterization of alkali development nature, solder thermal resistance, flexibility, heat-resistant degradation nature, and non-electrolyzed gold plate resistance was performed. The result is shown in Table 3. In addition, the evaluation approach and the valuation basis are as follows.

[0069] (1) Development nature : the paint film was dried for 60 minutes at 80 degrees C, and the development nature by the spray development in a sodium-carbonate water solution was evaluated 1 30-degree C%.

O With no residue by viewing.

x They are those with the residue by viewing.

[0070] (2) -- solder thermal-resistance: --after applying rosin system flux to the trial substrate and being immersed in 260-degree C melting solder for 10 seconds, it judged in the state of the hardening film when exfoliating with cellophane adhesive tape.

O With no abnormalities.

x Those with exfoliation.

[0071] (3) Flexibility : the trial substrate was judged in the condition at the time of 180-degree bending [poor].

O With no crack.

** They are those with a crack a little.

x The crack went into the bending section and the hardening film exfoliated.

[0072] (4) Heat-resistant degradation nature : after leaving a trial substrate for five days at 125 degrees C, it judged in the condition at the time of 180-degree bending [poor].

O With no crack.

** They are those with a crack a little.

x The crack went into the bending section and the hardening film exfoliated.

[0073] (5) -- non-electrolyzed gold plate resistance: -- after gold-plating as follows at a trial substrate, it judged in the condition when exfoliating with cellophane adhesive tape.

O With no abnormalities.

** They are those with exfoliation a little.

x With no exfoliation.

[0074] non-electrolyzed gold plate approach: -- a trial substrate -- 30-degree C acid cleaning liquid (Japanese MAKUDA mid **, 20 Vol(s)/% water solution of MetexL-5B) -- for 3 minutes -- being immersed -- degreasing -- subsequently -- a stream -- it was immersed for 3 minutes in inside, and rinsed. next, a trial substrate -- a 14.3wt% ammonium-persulfate water solution -- a room temperature -- for 3 minutes -- being immersed -- SOFUTOETCHI -- carrying out -- subsequently -- a stream -- it was immersed for 3 minutes in inside, and rinsed. the stream after

a trial substrate is immersed in a 10Vol% sulfuric-acid water solution for 1 minute at a room temperature -- it was immersed for [30 seconds -] 1 minute in inside, and rinsed. subsequently, the stream after immersing a trial substrate in 30-degree C catalytic liquid (10Vol% water solution of Meltex Make and the metal plate activator 350) for 7 minutes and performing catalyst grant -- it was immersed for 3 minutes in inside, and rinsed. The trial substrate which performed catalyst grant was immersed in the 20Vol% water solution of 85-degree C nickel-plating liquid, and pH4.6 for 20 minutes, and electroless nickel plating was performed. the stream after a trial substrate is immersed in a 10Vol% sulfuric-acid water solution for 1 minute at a room temperature -- it was immersed for [30 seconds -] 1 minute in inside, and rinsed. subsequently, the stream after immersing a trial substrate in 95-degree C liquid gilding (Meltex Make, a water solution (OURØREKUTORO loess UP15Vol% and gold cyanide potassium 3Vol%), pH6) for 10 minutes and performing non-electrolyzed gold plate -- it was immersed for 3 minutes in inside, and rinsed, and it was immersed in 60-degree C warm water for 3 minutes, and hot water rinsing was carried out to it. Water was often fully cut after rinsing, it dried and the trial substrate which carried out non-electrolyzed gold plate was obtained.

[0075] (6) Flammability : the resist constituent prepared like the above was applied, it exfoliated from the Teflon sheet and the hardening film obtained like the above was used as the test piece. A test piece is burned using a writer.

O Or it does not burn, fire goes out immediately.

x It burns.

[0076]

table 3-1 [] An example 1 2 3 4 (X) components XA-1 XA-1 XA-1 XA-1 (H) component H-1 H-2 H-3 H-4 Development nature O O O O Pewter thermal resistance O O O O Flexibility O OO O heatproof degradation nature OO O O Radio solution gold plate resistance O O O O Flammability O O O O [0077]

table 3-2 [] An example 5 6 7 8 (X) components XA-2 XA-2 XA-2 XA-2 (H) component H-1 H-2 H-3 H-4 Development nature O O O O Pewter thermal resistance O O O O Flexibility O OO O heatproof degradation nature OO O O Radio solution gold plate resistance O O O O Flammability O O O O [0078]

table 3-3 [] The example of a comparison 1 2 3 4 (X) components XX-1 XX-1 XX-1 XX-1 (H) component H-1 H-2 H-3 H-4 Development nature O O O O Pewter thermal resistance O O O O Flexibility ** **x x heatproof degradation nature **** x x Radio solution gold plate resistance O O O O Flammability x x x x [0079] The resin constituent of this invention shows good alkali development nature, and is excellent in pewter thermal resistance, flexibility, heat-resistant degradation nature, and non-electrolyzed gold plate nature, and gives the hardening film which is fire retardancy so that clearly from the result shown in Table 3.

[0080]

[Effect of the Invention] By this invention, it excelled in the flexibility of a hardened material, solder thermal resistance, heat-resistant degradation nature, and non-electrolyzed gold plate resistance, and it is fire retardancy, development was made with the organic solvent or the dilute-alkali solution, and the resin constituent suitable for the object for solder resists and layer insulation layers was obtained. This resin constituent fits the object for solder resists and the object for layer insulation layers of a printed wired board, especially a flexible printed wiring board.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-355651

(P2000-355651A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(51)IntCl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C O 8 L 75/04

C O 8 L 75/04

4 J 0 0 2

69/00

69/00

H 0 5 K 3/00

H 0 5 K 3/00

F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-167402

(22)出願日

平成11年6月14日(1999.6.14)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 森 哲

東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽203

(72)発明者 松尾 雄一郎

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72)発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

Fターム(参考) 4J002 CD20W CK05X EA016 EA036

EE037 EE057 EN018 EU118

EU188 EV317 FD157 FD158

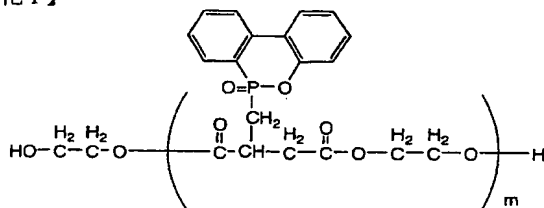
(54)【発明の名称】 樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、難燃性であり、有機溶剤又はアルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)と多塩基酸無水物(c-1)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)及び、式(1)

【化1】



(1)

(式中、nは平均値で1~15の数である。)で表され

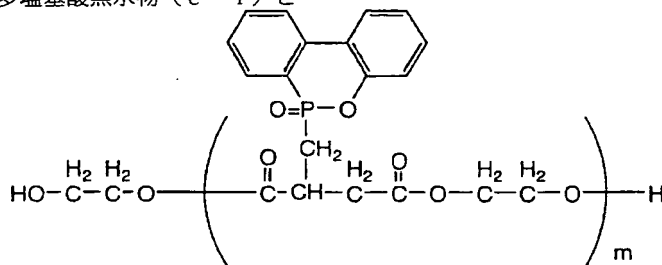
るジオール化合物(d-1)と任意成分として(d-1)成分以外のポリオール化合物(d-2)と分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)とポリイソシアネート化合物(e)と水酸基分有(メタ)アクリレート(f)を反応させて得られるウレタンオリゴマー(B)を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) と多塩基酸無水物 (c-1) と

の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A)、及び式 (1)

【化 1】



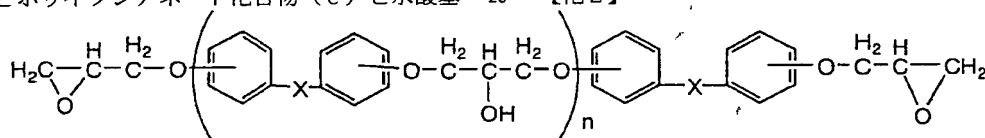
(1)

(式中、m は平均値で 1 ～ 15 の数である。) で表されるジオール化合物 (d-1) と、任意成分として (d-1) 成分以外のポリオール化合物 (d-2) と、分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) とポリイソシアネート化合物 (e) と水酸基

分有 (メタ) アクリレート (f) を反応させて得られるウレタンオリゴマー (B) を含有する樹脂組成物。

【請求項 2】 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) が式 (2)

【化 2】



(2)

(式 (2) 中、X は -CH2- 又は -C(CH3)2- であり、n は平均値で 1 以上の数である。) で表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物であってエポキシ当量が 200 ～ 500 g/e q のエポキシ樹脂である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 分子中に少なくとも 2 個の無水物基を有する多塩基酸無水物 (c-2) の酸価が 200 ～ 1500 mg KOH/g である請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 ウレタンオリゴマー (B) の酸価が 1 ～ 200 mg KOH/g である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 反応性希釈剤 (C) を含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 光重合開始剤 (D) を含有する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 熱硬化成分 (E) を含有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の硬化物の層を有する物

品。

【請求項 11】 プリント配線板である請求項 10 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) とウレタンオリゴマー

(B) を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性 (屈曲性)、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

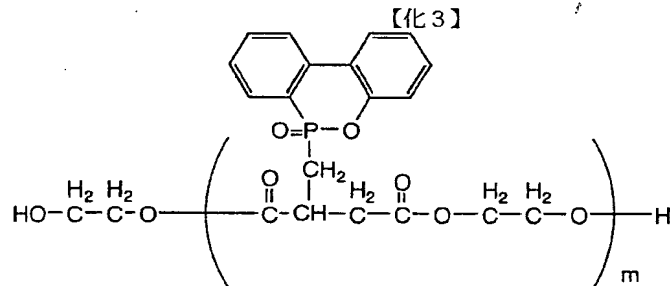
【0002】

【従来の技術】 基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線 (回路) パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主とし

て多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

【0003】前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等にみられるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ充分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】



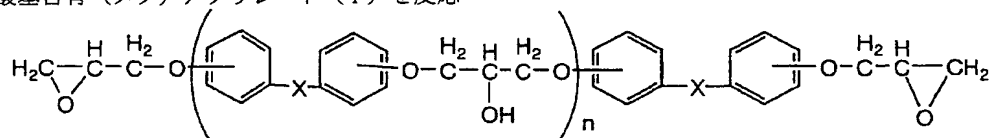
(1)

【0007】（式中、mは平均値で1～15の数である。）で表されるジオール化合物（d-1）と、任意成分として（d-1）成分以外のポリオール化合物（d-2）と、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物（c-2）とポリイソシアネート化合物（e）と水酸基含有（メタ）アクリレート（f）を反応

させて得られるウレタンオリゴマー（B）を含有する樹脂組成物、（2）1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）が式（2）

【0008】

【化4】



(2)

【0009】（式（2）中、Xは-CH2-又は-C(CH3)2-であり、nは平均値で1以上の数である。）で表される化合物のアルコール性水酸基における

グリシジル化物であってエポキシ当量が200～500 g/e qのエポキシ樹脂である（1）に記載の樹脂組成物、（3）分子中に少なくとも2個の無水物基を有する

多塩基酸無水物(c-2)の酸価が200~1500mg KOH/gである上記(1)または(2)記載の樹脂組成物、(4)ウレタンオリゴマー(B)の酸価が1~200mg KOH/gである上記(1)ないし(3)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(5)反応性希釈剤(C)を含有する上記(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、

【0010】(6)光重合開始剤(D)を含有する上記(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(7)熱硬化成分(E)を含有する上記(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(8)プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である上記(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(9)上記(1)ないし(8)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、(10)上記(9)に記載の硬化物の層を有する物品、(11)プリント配線板である(10)に記載の物品、に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、上記の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)と上記のウレタンオリゴマー(B)との混合物である。ここで使用される不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の酸価(mg/KOH/g)は、70~150が好ましく、特に好ましくは80~120である。また、ウレタンオリゴマー(B)の分子量は、重量平均分子量として、1000~100,000が好ましく、またその酸価は1~200mg KOH/gが好ましい。

【0012】本発明で用いられる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)は前記したように1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)と多塩基酸無水物(c-1)との反応生成物である。

【0013】1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)としては、例えば上記一般式(2)で示される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミ

ン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、一般式(2)で表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物であってエポキシ当量が200~500g/eqのエポキシ樹脂が好ましく、より好ましくはエポキシ当量が300~400g/eqのエポキシ樹脂である。なお、一般式(2)におけるnは平均値で1以上、好ましくは1~10程度である。

【0014】一般式(2)で表される化合物のアルコール性水酸基におけるグリシジル化物であってエポキシ当量が200~500g/eqのエポキシ樹脂(a)は、一般式(2)で表される原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されており、例えばエピコートシリーズ(エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ(株)製)、エピクロンシリーズ(エピクロンN-3050、N-7050：大日本インキ化学工業(株)製)、DERシリーズ(DER-642U、DER-673MF：ダウケミカル(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDFシリーズ(YDF-2004、2007：東都化成(株)製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

【0015】原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸基1当量に対して1.5当量を超えると増量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0016】反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式(2)で表される化合物のエポキシ化したいアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。式(2)で表される化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合に過剰に使用しても構わないが、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にある。

【0017】反応温度は、30~100℃が好ましい。反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反応が多く起こり好ましくない。

【0018】反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留置した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0019】エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としては、例えば、(メタ)アクリル

酸、アクリル酸ダイマー等の(メタ)アクリル酸類などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0020】前記、エポキシ樹脂(a)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)を反応させ、エポキシ(メタ)アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して(b)成分の総量のカルボキシ基の0.3~1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9~1.05当量である。

【0021】反応時又は反応後に、希釈溶剤として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類の1種又は2種以上を加えてもよい。

【0022】又、反応時又は反応後に、下記の反応性希釈剤(C)の1種又は2種以上を使用することができる。

【0023】更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチベン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1~10重量%、特に好ましくは、0.3~5重量%である。

【0024】反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノ、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は、60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。

【0025】次いで、多塩基酸無水物(c-1)を反応させる。多塩基酸無水物(c-1)としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05~1.00当量反応させる。反応温度は、60~150℃、特に好ましくは80~100℃である。

【0026】本発明で用いられるウレタンオリゴマー

(B)は、前記式(1)で表されるジオール化合物(d-1)と、任意成分として(d-1)成分以外のポリオール化合物(d-2)と、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)とポリイソシアネート化合物(e)と水酸基含有(メタ)アクリレート(f)を反応させることにより得ることができる。

【0027】前記式(1)で表されるジオール化合物(d-1)としては、例えば2-(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサイド-10-ホスファフェナントレン-10-イル)メチルコハク酸ビス-(2-ヒドロキシエチル)-エステル重合物があげられる。この化合物は市場より容易に入手することができる。例えば、M-Ester-HP((株)三光開発科学研究所製、平均分子量2500、式(1)中のmの平均値は6.7)があげられる。

【0028】(d-1)成分以外のポリオール化合物(d-2)としては、例えばアルキルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノリックポリオール等が挙げられる。

【0029】アルキルポリオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0030】ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等のジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100~100,000が好ましい。

【0031】付加重合ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって合成され、分子量は100~100,000が好ましい。

【0032】ポリエーテルポリオールとしては、PEG系、PPG系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100~100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始

剤として、プロピレンオキシドを付加重合させたもので、分子量は100~100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100~100,000が好ましい。

【0033】上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はプロピレンオキシド付加物等が挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。

【0034】その他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール、分子内にフェノール分子を含有するフェノリックポリオール、エポキシポリオール、リン原子、ハロゲン原子等を含有する難燃ポリオール等が挙げられ、分子量は100~100,000が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0035】分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)としては、1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物が好ましく、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用

【0036】ポリイソシアネート化合物(e)としては、例えば2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0037】水酸基含有(メタ)アクリレート(f)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられ

る。

【0038】本発明で用いられるウレタンオリゴマー(B)は、例えば以下の様にして調製することができる。まず、前記式(1)で表されるジオール化合物(d-1)と、任意成分として(d-1)成分以外のポリオール化合物(d-2)と、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)を反応させてカルボキシル基含有末端アルコール化合物を調製し、次いでポリイソシアネート化合物(e)を反応させてカルボキシル基含有末端イソシアネートウレタンプレポリマーとし、その後、水酸基含有(メタ)アクリレート(f)を反応させる。

【0039】カルボキシル基含有末端アルコール化合物は、ジオール化合物(d-1)とポリオール化合物(d-2)の総量の水酸基1当量に対して、分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(c-2)の0.5~0.99当量(酸無水物当量として)反応させるのが好ましい。このエステル化反応の反応温度は60~150℃、反応時間は1~10時間が好ましい。又、反応触媒としてトリエチルアミン等のアミン化合物を0.1~5%添加してもよい。ジオール化合物(d-1)とポリオール化合物(d-2)の使用割合としては(d-1)成分と(d-2)成分の総量を100重量分とした場合、(d-1)成分の使用量は、40~100重量部が好ましく、特に好ましくは、60~100重量部であり、(d-2)成分の使用量は、0~60重量部が好ましくは、特に好ましくは、0~40重量部である。

【0040】次いで、カルボキシル基含有末端アルコール化合物にポリイソシアネート化合物(e)を反応させプレポリマーを得る。前記カルボキシル基含有末端アルコール化合物の水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基は1.1~2.1当量反応させるのが好ましい。プレポリマー化反応の反応温度は、通常、常温~100℃、好ましくは50~90℃である。

【0041】この様にして得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーのイソシアネート基1当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリレート(f)の水酸基の0.9~1.5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1.0~1.1当量である。反応温度は、通常、常温~100℃、好ましくは50~90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50~2000ppmのヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。なお、この反応時に上記の希釈溶剤や下

記の反応性希釈剤 (C) を加えてもよい。

【0042】本発明の樹脂組成物に含まれる (A) 及び (B) 成分の量は、(A) + (B) 合計で組成物中10～80重量%が好ましく、特に20～70重量%が好ましく、又、(A) と (B) の使用割合は、(A) が1～99重量%、(B) が1～99重量%が好ましい。

【0043】本発明では、反応性希釈剤 (C) を使用しても良い。反応性希釈剤 (C) としては、例えばカルビトール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ及びペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、上記水酸基含有 (メタ) アクリレート (f) と上記多塩基酸無水物 (c-1) との反応物等があげられる。その使用量は、前記 (A) + (B) 成分100重量部に対して20～300重量部、好ましくは30～250重量部となる割合が適当である。

【0044】本発明では、光重合開始剤 (D) を使用しても良い。光重合開始剤 (D) としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントキン、2-イソプロピルチオキサントキン、2-クロロチオキサントキンなどのチオキサントキン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4, 4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0045】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0046】光重合開始剤 (D) の使用量は、(A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の総重量100重量部に対

して0.5～20重量部、好ましくは2～15重量部となる割合が好ましい。

【0047】本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分 (E) を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分 (E) としては、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) とウレタンオリゴマー (B) と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。

【0048】エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ、好ましい。

【0049】メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0050】オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0051】フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0052】これらの熱硬化成分 (E) の中でも特に (A) 及び (B) 成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0053】上記熱硬化成分 (E) の使用量の好適な範

囲は、通常、前記(A)及び(B)成分中のカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分(E)の官能基が0.2~3.0当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0~1.5当量となる割合が好ましい。

【0054】また、上記熱硬化成分(E)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)及び(B)成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0055】さらに、本発明では、前記した不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、ウレタンオリゴマー

(B)、希釈剤(C)、光重合開始剤(D)及び熱硬化成分(E)に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0056】なお、前記のような(E)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、(A)及び(B)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記(E)成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0057】本発明の樹脂組成物は、液状で電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0058】本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常

法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5~160μm程度で、1~60μm程度が好ましい。

【0059】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5~160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を60~110℃、好ましくは60~100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ(又は接触しない状態で塗膜の上に置く)、紫外線を10~2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで100~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0060】上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでな

いことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0062】合成例1（不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A）の合成例）

前記、一般式（2）においてXが $-CH_2-$ 、平均の重合度nが6.2であるビスフェノールF型エポキシ化合物（エポキシ当量950g/eq、軟化点85℃）380部とエピクロロヒドリン925部をジメチルスルホキシド462.5部に溶解させた後、攪拌下で70℃で98.5%NaOH60.9部（1.5モル）を100分かけて添加した。添加後さらに70℃で3時間反応を行った。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロロヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、更に30%NaOH10部を加え、70℃で1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量310g/eq、軟化点69℃のエポキシ樹脂（a）を得た。得られたエポキシ樹脂（a）は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノールF型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基6.2個のうち約5個がエポキシ化されたものであった。このエポキシ樹脂（a）310部及びカルビトールアセテート251部を仕込み、90℃に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を60℃まで冷却し、アクリル酸60部、ダイマー酸（酸価（mg KOH/g）=196）97部、メチルヒドロキノン0.8部、トリフェニルホスフィン2.5部を加え、80℃で加温溶解し、98℃で35時間反応させ、酸価が0.5mg KOH/g、固形分が65%であるエポキシアクリレートを得た。次いで、このエポキシアクリレート718.5部、無水コハク酸100部、カルビトールアセテート54部を仕込み、90℃で6時間反応し、固形分酸価が99mg KOH/g、固形分が65%である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（A-1）を得た。

【0063】合成例2（ウレタン（メタ）アクリレート（B）の合成例）

2-（9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-オキサ

イド-10-ホスファフェナントレン-10-イル）メチルコハク酸ビス-（2-ヒドロキシエチル）-エステル重合物（（株）三光開発科学研究所製、品名 M-Ester-HP、平均分子量2500、水酸基価44.9mg KOH/g）2500g、エチレングリコール124g、無水ピロメリット酸437.6g、トリエチルアミン12g及びカルビトールアセテート916gを仕込み、85℃で10時間反応し、水酸基価が36.5mg KOH/gで酸価が73mg KOH/gであるカルボキシル基含有末端アルコール化合物を得た。次いで、トリレンジイソシアネート348.4gを仕込み、イソシアネート基濃度が2.46%になるまで、85℃で約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート239.2g、メトキシフェノール1.8gを仕込み、85℃で約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、重量平均分子量が約8500（GPC法による）で固形分酸価が61mg KOH/gで固形分が80%であるウレタンオリゴマー（B-1）を得た。

【0064】実施例1～12、比較例1～4

前記合成例1、2で得られた樹脂（A-1）、（B-1）を表1に示す配合割合で混合し、次いで、光重合開始剤（D）（チバ・ガイギー社製、イルガキュア-907：2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン10部、及びジエチルチオキサントン1.2部）、反応性希釈剤（C）（日本化薬（株）製、KAYARAD DPH-A；ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物）16部、充填剤（微粉シリカ）10部、エポキシ硬化促進剤（メラミン）1.2部、シリコーン系消泡剤（信越化学工業社製、KS-66）1.0部を表1に示す組み合わせで配合し、三本ロールミルを用いて混練して主剤（配合成分（XA-1）、（XA-2）及び（XX-1）を調製した。一方、表2に示す割合で熱硬化成分（E）（エポキシ樹脂）を硬化剤として用いた（配合成分（H-1）～（H-4））。使用に際しては、上記主剤と硬化剤を表3に示す組合せて混合してソルダーレジスト組成物を調製した。この組成物について各種評価を行った。

【0065】

表1 配合成分（重量部）

主剤	XA-1	XA-2	XX-1
A-1	76.9	108	154
B-1	62.5	37.5	

【0066】

表2 配合成分（重量部）

		H-1	H-2	H-3	H-4
エピコート1001	*1	66	30		
YR-528	*2		20		
YX-4000	*3			30	

DEN-438 *4

【0067】注

*1; エピコート1001: 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールAエポキシ樹脂(カルビトールアセテート含有、固形分濃度75%)

*2; YR-528: 東都化成(株)製、ゴム変性エポキシ樹脂

*3; YX-4000: 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂

*4; DEN-438: ダウケミカル社製、フェノールノボラックエポキシ樹脂

【0068】評価方法: 得られた各レジスト組成物の評価は、次のようにして行った。即ち、表3に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板(イミドフィルムに銅箔を積層したもの)に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて500mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は1wt%Na₂CO₃水溶液で現像を行い、さらに150℃で50分熱硬化して試験基板を作製した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表3に示す。なお、評価方法及び評価基準は、次の通りである。

【0069】(1) 現像性: 80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

【0070】(2) はんだ耐熱性: 試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態を判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0071】(3) 可撓性: 試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0072】(4) 耐熱劣化性: 試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判

30

断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0073】(5) 無電解金メッキ耐性: 以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・異常無し。

△・・・若干剥離あり。

×・・・剥離なし。

【0074】無電解金メッキ方法: 試験基板を30℃の酸性脱脂液((株)日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20V o 1%水溶液)に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒~1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液((株)メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10V o 1%水溶液)に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V o 1%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V o 1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒~1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液((株)メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V o 1%とシアン化金カリウム3V o 1%の水溶液、pH6)に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0075】(6) 燃焼性: 前記と同様に調製したレジスト組成物を塗布し、前記と同様にして得られた硬化膜をテフロンシートから剥離して試験片とした。試験片をライターを用いて燃焼させる。

○・・・燃焼しない又は、すぐに火が消える。

×・・・燃焼する。

【0076】

表3-1

実施例

	1	2	3	4
(X) 成分	XA-1	XA-1	XA-1	XA-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○

19				20
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○
燃焼性	○	○	○	○

【0077】

表3-2

実施例

	5	6	7	8
(X) 成分	XA-2	XA-2	XA-2	XA-2
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○
燃焼性	○	○	○	○

【0078】

表3-3

比較例

	1	2	3	4
(X) 成分	XX-1	XX-1	XX-1	XX-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	△	△	×	×
耐熱劣化性	△	△	×	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○
燃焼性	×	×	×	×

【0079】表3に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は良好なアルカリ現像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れ、難燃性である硬化膜を与える。

【0080】

【発明の効果】本発明により、硬化物の可撓性や半田耐

熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、難燃性であり、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

THIS PAGE LEFT BLANK